



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 24 312 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
B 01 J 20/32

DE 100 24 312 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 100 24 312.6
⑯ ⑯ Anmeldetag: 17. 5. 2000
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 26. 7. 2001

⑯ Innere Priorität:

100 02 080.1 17.01.2000

⑯ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑯ Erfinder:

Weber, Andreas, Dipl.-Ing. Dipl.-Chem., 47058
Duisburg, DE; Guderian, Joachim, Dipl.-Ing., 44581
Castrop-Rauxel, DE; Jelen, Erich, Dipl.-Ing., 45770
Marl, DE; Heil, Volker, Dipl.-Ing., 44147 Dortmund,
DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 44 04 839 A1
Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem. 5th Ed., 1986;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen von feinporösen Adsorbentien

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung
der (inneren) Oberfläche eines MMMS-porösen Adsor-
bents oder eines Gemisches mehrerer MMMS-poröser
Adsorbentien. Diese werden mit einem Fluid kontaktiert,
welches sich unter überkritischen Bedingungen befindet
und ein oder mehrere Modifizierungsmittel gelöst und/
oder dispergiert enthält. Das Modifizierungsmittel wird
entweder vor oder während des Kontaktierens in dem
Fluid gelöst und/oder dispergiert.

DE 100 24 312 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen feinporöser Adsorbentien, bei dem sich die feinporösen Adsorbentien in einem überkritischen Fluid befinden und das Modifizierungsmittel in diesem Fluid gelöst und/oder dispergiert wird.

Je nach Größe der Poren unterscheidet man grobporöse (Porendurchmesser $\geq 20 \mu\text{m}$) und feinporöse Substanzen (Porendurchmesser $\leq 20 \mu\text{m}$). Nach IUPAC lassen sich die Feinporen weiter in Makroporen (Porendurchmesser $> 50 \text{ nm}$), Mesoporen (Porendurchmesser 2–50 nm), Mikroporen (Porendurchmesser 0,4–2 nm) und Submikroporen (Porendurchmesser $< 0,4 \text{ nm}$) einteilen. Stoffe, die Makro- und/oder Meso- und/oder Mikro- und/oder Submikroporen enthalten, werden auch als MMMS-poröse Stoffe bezeichnet.

Neben Erscheinungen der Kapillarität, Transportphänomenen u. a. weisen MMMS-poröse Feststoffe eine stark vergrößerte Oberfläche auf, die umso größer ist, je höher die Anzahl und je geringer die Größe der vorhandenen Poren ist. Dabei wird im allgemeinen zwischen innerer und äußerer Oberfläche unterschieden. Soweit es sich nicht um Kapillarkondensation oder verwandte Effekte handelt, welche ihrem Wesen nach auf innere Oberflächen oder hinreichend enge Partikelzwischenräume beschränkt sind, treten die an inneren Oberflächen ablaufenden Vorgänge jedoch auch an äußeren Oberflächen auf.

Adsorbentien sind meist feste Stoffe, die aufgrund ihrer großen Oberfläche befähigt sind, bestimmte Substanzen aus gasförmigen oder flüssigen Mischungen an ihrer Grenzfläche anzureichern (zu adsorbieren). Je größer die Gesamt-oberfläche des Adsorbens pro Volumeneinheit ist, desto höher ist seine Adsorptionsfähigkeit. Deshalb sind feinporöse Stoffe mit großen inneren Oberflächen im allgemeinen gute Adsorbentien. Die gebräuchlichsten Adsorbentien sind Aktivkohlen, Aluminiumoxide, Kieselgele, Ruße, Zeolithe. Diese können beispielsweise in der Filtration und der Adsorption oder in der Dünnschicht- und Adsorptionschromatographie als stationäre Phase verwendet werden.

Die Eigenschaften von feinporösen Stoffen können durch das Aufbringen von Zusatz- und/oder Hilfsstoffen auf der inneren (und äußeren) Oberfläche gezielt beeinflusst werden, d. h. die innere (und äußere) Oberfläche des porösen Festkörpers wird modifiziert. Die Modifizierung der inneren (und äußeren) Oberfläche poröser Stoffe ist u. a. eine der gebräuchlichsten Herstellungsmethoden für Katalysatoren. Um die selektiven Adsorptionseigenschaften oder das katalytische Verhalten der Aktivkohle zu erzielen oder zu verbessern werden Aktivkohlen modifiziert z. B. mit Kupfer, Chrom oder Zink, mit Mangandioxid, mit elementarem Schwefel, mit Edelmetallen wie Silber oder Palladium oder mit metallorganischen Verbindungen wie Cobalt-Phthalocyanin. In einigen Fällen werden die gewünschten Eigenschaften erst durch eine der Modifizierung nachgeschaltete chemische Umsetzung erzielt, beispielsweise wird durch die Behandlung von Aktivkohle mit Eisensalzen und anschließende Umsetzung der Eisensalze zu Eisen(III)-oxid Aktivkohle erhalten, die eine Abtrennung von schwefelhaltigen Komponenten aus sauerstoffarmen Gasmischungen ermöglicht (O. Vohler et al., Carbon – Activated Carbon, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1999).

Allgemein wird bei der Modifizierung feinporöser Adsorbentien nach dem Stand der Technik das Adsorbens mit einer flüssigen Lösung, die die betreffenden Wirkstoffe (Modifizierungsmittel) enthält, getränkt. Beispielsweise beschreibt die US 5,540,759 die Imprägnierung von Aktiv-

kohle und Kohlenstoffmolekularsieben mit wässrigen Lösungen von Übergangsmetallen. Die US 4,072,479 offenbart die Imprägnierung von Aktivkohlebetten mit einer NaOH-Lösung zur Verbesserung der Geruchsfiltereigenschaften. In der US 5,496,785 wird über die zweifache Imprägnierung von Aktivkohle mit Metallsalzen in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln berichtet. Bei der Imprägnierung mit flüssigen Lösungen verbleiben jedoch Lösungsmittelreste in dem MMMS-porösen Adsorbens und erniedrigen dadurch die Adsorptionskapazitäten. Alternativ müssen die Lösungsmittelreste mit entsprechendem Energieaufwand ausgetrieben werden. Dieses Austreiben wird bei MMMS-porösen Substanzen zusätzlich durch Kapillarkondensationseffekte erschwert, die mit abnehmender Porengröße zunehmen. Auch sind zum Entfernen des Lösungsmittels innerhalb vertretbarer Zeiträume Temperaturen notwendig, die aus sicherheitstechnischen Gründen eine kostenintensive Inertisierung erfordern und es kommt zu einer Beeinflussung der auf den Adsorbentien aufgebrachten Imprägnierungsmittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein technisch und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen von feinporösen Adsorbentien, insbesondere der inneren Oberflächen, bereitzustellen, bei dem die Poreninnenwände, insbesondere auch von Mikro- und Submikroporen, einer Modifizierung unterzogen werden. Insbesondere soll das Verfahren qualitativ hochwertige Oberflächenmodifizierungen, d. h. die Herstellung selektiver und katalytisch wirksamer Adsorbentien, ermöglichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs gelöst. Spezielle Verfahrensmerkmale sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Modifizierung der (inneren) Oberflächen wird ein feinporöses Adsorbens oder ein Gemisch mehrerer feinporöser Adsorbentien verwendet. Nach der Eingangs erwähnten Klassifizierung handelt es sich folglich bei den verwendeten Substraten um MMMS-poröse Adsorbentien. Diese werden mit einem Fluid kontaktiert, welches sich unter überkritischen Bedingungen befindet und ein oder mehrere Modifizierungsmittel gelöst und/oder dispergiert enthält. Vorzugsweise lässt man die feinporösen Adsorbentien jedoch von dem überkritischen Fluid um- bzw. durchströmen, da dies zu besonders effektiven Resultaten bei der erfindungsgemäßen Modifizierung führt. Das Modifizierungsmittel wird entweder vor oder während des Kontaktierens in dem Fluid gelöst und/oder dispergiert.

Die Oberflächenmodifizierung erfolgt durch Aufbringung der gelösten und/oder dispergierten Modifizierungsmittel auf die Oberfläche der MMMS-porösen Substanzen, insbesondere auf die innere Oberfläche. Da – wie Eingangs erwähnt – die an inneren Oberflächen ablaufenden Vorgänge jedoch auch an äußeren Oberflächen ablaufen, ist hier unter der (inneren) Oberfläche feinporöser Adsorbentien sowohl die innere wie auch die äußere Oberfläche zu verstehen. Bei der Aufbringung der Modifizierungsmittel können einerseits die im überkritischen Fluid gelösten Substanzen an der (inneren) Oberfläche des feinporösen Adsorbens angelagert d. h. adsorbiert werden. Die Adsorption kann dabei entweder durch Physisorption, z. B. durch elektrostatische oder van-der-Waals-Wechselwirkungen, oder durch Chemisorption erfolgen. Andererseits kann gleichzeitig oder alternativ mindestens ein Teil des im überkritischen Fluid befindlichen Modifizierungsmittels mit der (inneren) Oberfläche des feinporösen Adsorbens bzw. mit einer oder mehreren reaktiven Gruppen an dieser Oberfläche reagieren, wobei mindestens

ein Reaktionsprodukt als Modifizierung auf dieser Oberfläche verbleibt.

Das erfundungsgemäßen Verfahren eignet sich überraschenderweise hervorragend dazu, auch die inneren Oberflächen feinporöser Adsorbentien, insbesondere von mikro- und submikroporösen Substanzen, zu modifizieren. Überkritische Fluide weisen gegenüber den nach dem Stand der Technik verwendeten flüssigen Lösungsmitteln eine deutlich geringere Viskosität und eine geringere Grenzflächenspannung auf. Hierdurch wird bei dem erfundungsgemäßen Verfahren eine gute Benetzung sicher gestellt. Insbesondere ist dies auch ein wesentlicher Faktor für eine qualitativ hochwertige Modifizierung mikro- und submikroporöser Adsorbentien.

Nach erfolgter Modifizierung kann das überkritische Fluid sehr leicht bei niedrigen Temperaturen durch ggf. vollständige Druckentspannung in den gasförmigen Zustand überführt werden und hierdurch aus dem feinporösen Adsorbens wieder vollständig ausgetrieben werden. Durch die geringe Dichte und die geringe Oberflächenspannung im gasförmigen Zustand treten keine Kapillarkondensationseffekte auf, wie dies bei der thermischen Abtrennung von Lösungsmitteln nach dem Stand der Technik der Fall ist. Somit kann das erfundungsgemäß verwendete Lösungsmittel relativ einfach und schonend wieder vollständig aus dem modifizierten Adsorbens entfernt werden.

Grundsätzlich ist jedes überkritische Fluid für das erfundungsgemäße Verfahren geeignet. Bevorzugt verwendet wird Kohlendioxid, Lachgas, niedere Alkane, insbesondere Propan und Butan, niedere Alkene, insbesondere Ethen, Methanol oder eine Mischung derselben.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei Drücken zwischen 5,0 und 40,0 MPa und Temperaturen zwischen 15 und 250°C durchgeführt. Die genauen Druck- und Temperatur-Werte sind von dem verwendeten überkritischen Fluid abhängig und können von Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissen geeignet gewählt werden. Allgemein lässt sich sagen, dass für das erfundungsgemäße Verfahren die überkritischen Fluide insbesondere in der Nähe ihres kritischen Punktes verwendet werden.

Durch Variation der äußeren Parameter Druck und Temperatur können die physikalischen Eigenschaften überkritischer Fluide, die unmittelbaren Einfluss auf die Löslichkeit des gelösten Modifizierungsmittels haben, verändert werden. Dies hat auch Auswirkungen auf den Abscheidungsprozess der gelösten Modifizierungsmittel auf den Oberflächen der Adsorbentien, so dass über eine Variation dieser Parameter sowohl die Menge des adsorbierten Modifizierungsmittels wie auch die Größe der modifizierten Poren gezielt gesteuert werden kann. So lässt beispielsweise sich durch eine Variation des Drucks zwischen dem ein- und dem vierfachen kritischen Druck des Fluids die Löslichkeit der erfundungsgemäß geeigneten Modifizierungsmittel derart einstellen, dass im Sättigungszustand zwischen etwa 0,1 und 10 Gew.-% im überkritischen Fluid gelöst sind. Die Temperaturabhängigkeit im Hinblick auf die Löslichkeit ist komplizierter. Sie hängt in erster Linie vom Phasengleichgewicht zwischen dem Modifizierungsmittel und dem überkritischen Fluid ab. In erster Näherung nimmt mit ansteigender Temperatur die Dichte des Fluids und damit sein Lösungsvermögen ab.

Durch geeignete Führung der beiden Parameter Druck und Temperatur lässt sich die Abscheidung des Modifizierungsmittels in den Poren des feinporösen Adsorbens vorteilhafterweise soweit steuern, dass weitergehender Einfluss auf die Morphologie der abgeschiedenen Schichten genommen werden kann. Beispielsweise führt eine schnelle Abscheidung durch schnelle Druckentspannung zu amorphen

Schichten, während bei entsprechend langsamerer Druckentspannung kristalline Schichten entstehen können.

Die Temperatur kann auch variiert werden, um zusätzliche Effekte, wie z. B. die Temperaturabhängigkeit der Bildung verschiedener fester Phasen auf der (inneren) Oberfläche auszunutzen. Durch das Unter- oder Überschreiten von Glasumwandlungstemperaturen und anderen Phasenübergangstemperaturen kann daher ein geeignetes Modifizierungsmittel in verschiedenen festen Morphologien auf die (innere) Oberfläche des feinporösen Adsorbens aufgebracht werden. Beispielsweise verfestigen sich als Modifizierungsmittel einsetzbare Fettsäuren bei niedrigeren Temperaturen (abhängig von der konkret verwendeten Fettsäure) kristallin, während sie bei höheren Temperaturen flüssig kristalline Phasen bilden. Bei den Verfahren nach dem Stand der Technik können derartige Effekte nicht ausgenutzt werden.

Als Modifizierungsmittel kann jede Substanz verwendet werden, die dazu geeignet ist, durch die Modifizierung der inneren Oberfläche eines feinporösen Adsorbens die Eigenschaften des Adsorbens zu beeinflussen. Beispiele für erfundungsgemäße Modifizierungsmittel sind organische Verbindungen, metallorganische Verbindungen, anorganische Verbindungen oder Gemische dieser Substanzen. Auch Mikroemulsionen wasserlöslicher Salze in Micellen geeigneter Tenside können als Modifizierungsmittel eingesetzt werden. Daneben können auch alle Substanzen, die im Stand der Technik zur Modifizierung der Oberflächen feinporöser Adsorbentien bekannt sind, verwendet werden.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete organische Modifizierungsmittel beispielsweise Benzol, Glycerin, Fettsäuren, Benzoësäure, Polyethylenglykole, Squalan, Paraffine, Octadecan. Diese Substanzen sind insbesondere für die Herstellung von Molekularsieben geeignet. Neben anderen können als metallorganische Modifizierungsmittel z. B. Titan-, Zirkonium-, Vanadium-, Yttrium-, Kupfer-Molybdän-ethoxylate oder -isopropylate, oder Koordinationsverbindungen wie z. B. Ferrocen, Metallocene oder Übergangsmetallkomplexe mit Tetramethylheptandionen oder Diisopropylthiocarbamaten verwendet werden. Dies führt in der Regel zu katalytisch aktiven Adsorbentien. Die auf die (innere) Oberfläche der Adsorbentien aufgebrachten metallhaltigen Verbindungen können im Rahmen einer Nachbehandlung reduziert werden, so dass die (innere) Oberfläche im Endeffekt mit Metallen modifiziert ist.

In der Regel werden 0,1 bis 10 Gew.-% Modifizierungsmittel bezogen auf die Lösung bzw. Dispersion des überkritischen Fluids eingesetzt. Hierbei muss die Beladung des überkritischen Fluids mit dem Modifizierungsmittel auf die äußeren Bedingungen wie Druck und Temperatur abgestimmt werden. Der Fachmann ist jedoch in der Lage die geeigneten Parameter aufgrund seines Fachwissens zu wählen.

Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens ist grundsätzlich jedes feinporöse Adsorbens geeignet. Dabei können die verwendeten Adsorbentien jeweils ausschließlich oder vorwiegend Makro-, Meso-, Mikro- oder Submikroporen oder ein Gemisch dieser Poren aufweisen. Bevorzugt werden Kohlenstoff haltige Adsorbentien, Zeolithe, Kieselgele, Aluminiumoxide oder Gemische derselben modifiziert. Als Kohlenstoff haltiges Adsorbens sind dabei besonders bevorzugt Aktivkohle, Aktivkoks oder Kohlenstoffmolekularsiebe.

Besonders gute Resultate werden bei erfundungsgemäß zu modifizierenden feinporösen Adsorbentien erzielt, die Poren mit einem Durchmesser ≤ 200 nm besitzen. Besonders bevorzugt werden jedoch MMMS-poröse Adsorbentien modifiziert, bei denen ≥ 30 Vol.-% des Porenvolumens auf Poren mit Poredurchmesser ≤ 50 nm entfällt. Besonders bevorzugt werden MMMS-poröse Adsorbentien modifiziert,

bei denen ≥ 30 Vol.-% des Porenvolumens auf Poren mit Poredurchmesser ≤ 2 nm entfällt.

Das MMMS-poröse Adsorbens kann auch von Adsorbaten befreit oder mit adsorbierten Adsorbaten vorliegen. Im Fall von Wasser als Adsorbat bedeutet dies beispielsweise, dass entweder ein getrocknetes oder ein ungetrocknetes Adsorbens verwendet wird. Letzteres wird z. B. bevorzugt, wenn die Modifizierung unter gleichzeitiger Hydrolyse des Modifizierungsmittels erfolgen soll. Bei den Verfahren nach dem Stand der Technik ist eine Modifizierung unter gleichzeitiger hydrolytischer Reaktion des Modifizierungsmittels – wenn überhaupt – nur bedingt möglich.

Ferner besteht die Möglichkeit, dass als Edukt feinporöse Adsorbentien ohne oder mit bereits erfolgter Oberflächenmodifizierung verwendet werden, wobei im letzteren Fall die Modifizierung erfahrungsgemäß oder auf andere Weise erfolgt sein kann.

Neben einer Verwendung als Endprodukt kann das erfahrungsgemäß modifizierte Adsorbens als Zwischenprodukt zur weiteren physikalischen und/oder chemischen Behandlung und/oder zur weiteren Modifizierung nach den erfahrungsgemäßen Verfahren oder einem anderen Modifizierungsverfahren nach dem Stand der Technik verwendet werden.

In einer besonderen Ausführungsform erhält das feinporöse Adsorbens durch die erfahrungsgemäße Oberflächenmodifizierung der inneren Oberfläche katalytische Eigenschaften.

Besonders vorteilhaft kann das erfahrungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes verwendet werden. Hierbei wird die innere Oberfläche z. B. eines Kohlenstoff haltigen feinporösen Adsorbens, insbesondere Aktivkohle oder Aktivkoks, mit Substanzen modifiziert, die bei einer Pyrolyse Kohlenstoff bilden können. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für bei der Pyrolyse Kohlenstoff abspaltende Substanzen Benzol, Benzoësäure, Fettsäuren, Glycerin und/oder Polyethylenglykole. Die verwendeten Modifizierungsmittel können je nach ihrer Molekülgröße nur in die entsprechend größeren Poren eindringen und diese ggf. verschließen, während kleinere Poren unmodifiziert bleiben. In einer der Modifizierung folgenden thermischen Behandlung des modifizierten Adsorbens wird insbesondere der Kohlenstoff aus den eingebrachten Modifizierungsmitteln abgespalten und verbleibt in den Poren, während gasförmige und flüchtige Reaktionsprodukte aus dem Poresystem ausgetrieben werden. Die in die Poren eingebrachten Modifizierungsmittel führen dazu, dass aus ursprünglich größeren Poren kleinere Poren entstehen, so dass es insgesamt zu einer Erhöhung der Anzahl an kleineren Poren kommt. Durch das erfahrungsgemäße Verfahren ist es somit möglich, Kohlenstoffmolekularsiebe mit einer definierten und engen Porengrößenverteilung herzustellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Eigenschaften des erfahrungsgemäß hergestellten Kohlenstoffmolekularsiebes gezielt verändert werden. Hierbei wird im Anschluss an die thermische Behandlung das Kohlenstoffmolekularsieb analog zum Stand der Technik einer anschließenden Aktivierung unterzogen, wobei die verengten Poren um einen definierten Wert aufgeweitet werden (Carbon, 33 (1995), Nr. 12, 1717-1725). Besonders bevorzugt erfolgt eine chemische oder eine Dampfaktivierung.

Vorteilhafterweise besteht bei dem erfahrungsgemäß Verfahren die Möglichkeit, zunächst einen oder mehrere Substanzen an einem feinporösen Adsorbens zu adsorbieren und diese dann gemäß dem erfahrungsgemäß Verfahren mit einem Modifizierungsmittel reagieren zu lassen. Hierdurch können ein oder mehrere Reaktionsprodukte zur Modifizierung der inneren Oberfläche angelagert werden, wäh-

rend andere Reaktionsprodukte gegebenenfalls in dem überkritischen Fluid gelöst werden.

Überraschenderweise ist es möglich mit dem erfahrungsgemäß Verfahren Modifizierungsmittel in feinporöse Adsorbentien, insbesondere in Mikro- und Submikroporen, gezielt einzubringen. Auch können mit dem erfahrungsgemäß Verfahren qualitativ hochwertige Oberflächenmodifizierungen, d. h. die Herstellung selektiver und katalytisch wirksamer Adsorbentien, vorgenommen werden. Das erfahrungsgemäß Verfahren stellt im Vergleich zum Stand der Technik ein technisch und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Modifizierung der inneren Oberflächen von feinporösen Adsorbentien dar.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird das erfahrungsgemäß Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

1. Modifizierung einer Aktivkohle mit Zirkonium(IV)oxid

20 Es werden 0,15 g Körner einer ungetrockneten, nicht modifizierten Formaktivkohle für die Gasreinigung eingewogen und mit einer Lösung von 0,2 g Zirkoniumisopropylat in 4,5 ml überkritischem Kohlendioxid (SCCO₂) bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 150 bar ca. 30 Minuten kontaktiert. Erhalten werden dabei braun-gräuliche Aktivkohlepellets, die sowohl auf der Außenseite wie auch im Korninneren weiße Partikel enthielten, da das Zirkoniumisopropylat sehr schnell hydrolysiert und unter den genannten Bedingungen weißes, hochreines Zirkonium(IV)oxid mit einer großen Oberfläche liefert. Das zur Hydrolyse benötigte Wasser stammt dabei aus der ungetrockneten Aktivkohle. Die Gewichtszunahme der Formaktivkohle durch die Modifizierung beträgt ca. 20%.

2. Modifizierung einer Aktivkohle mit Palmitinsäure

Es werden 0,5 g Körner einer ungetrockneten, nicht modifizierten Formaktivkohle für die Gasreinigung eingewogen und mit einer Lösung von 0,14 g Palmitinsäure und 40 0,05 g 2-Propanol in 4,5 ml überkritischen Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 120 bar 20 Minuten lang kontaktiert. Anschließend wird der Druck langsam (2 bar/min) entspannt, um das Kohlendioxid von der Kohle zu desorbieren, wobei die adsorbierte Palmitinsäure und ein Teil des 2-Propanols auf der Aktivkohle zurückbleiben.

Zur weiteren Modifizierung der inneren Oberfläche wird die modifizierte Aktivkohle bei 900°C 60 Minuten thermisch behandelt.

3. Modifizierung einer Aktivkohle mit Octadecan

Es werden 0,5 g Körner einer ungetrockneten, nicht modifizierten Gasreinigungs-Formaktivkohle eingewogen und mit einer Lösung von 0,25 g Octadecan in 4,5 ml überkritischen Kohlendioxid bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von 200 bar 30 Minuten lang kontaktiert. Anschließend wird der Druck langsam (2 bar/min) entspannt, um das Kohlendioxid von der Kohle zu desorbieren, wobei 60 das adsorbierte Octadecan auf der Aktivkohle zurückbleibt.

Die erhaltene Aktivkohle eignet sich insbesondere für spezielle Adsorptions- und Chromatographieprozesse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen von feinporösen Adsorbentien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Adsorbens oder ein Gemisch mehrerer

Adsorbentien mit einem überkritischen Fluid kontaktiert, welches ein oder mehrere Modifizierungsmittel gelöst und/oder dispergiert enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein feinporöses Adsorbens mit einem Poren-⁵ durchmesser ≤ 200 nm verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein feinporöses Adsorbens verwendet wird, bei dem ≥ 30 Vol.-% des Porenvolumens auf Poren mit einem Poredurchmesser von ≤ 50 nm, insbesondere ≤ 2 nm, entfällt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das überkritische Fluid nach der Oberflächenmodifizierung durch Überführung in den gasförmigen Zustand aus dem feinporösen Adsorbens entfernt wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als überkritisches Fluid Kohlendioxid, Lachgas, niedere Alkane, insbesondere Propan und/oder Butan, und/oder niedere Alkene, insbesondere Ethen, und/oder Methanol verwendet werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Modifizierungsmittel ein Metall, insbesondere ein Edelmetall, eine organische Verbindung, eine metallorganische Verbindung und/oder eine anorganische Verbindung verwendet wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein feinporöses Adsorbens mit Makro- und/oder Meso- und/oder Mikro- und/oder Submikroporen verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als feinporöses Adsorbens Kohlenstoff haltige Adsorbentien und/oder Zeolithe und/oder Kieselgele und/oder Aluminiumoxide modifiziert werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoff haltiges Adsorbens Aktivkohle und/oder Aktivkoks modifiziert wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für die Oberflächenmodifizierung ein bereits oberflächenmodifiziertes feinporöses Adsorbens verwendet wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das feinporöse Adsorbens nach der Oberflächenmodifizierung physikalisch und/oder chemisch behandelt und/oder weiter oberflächenmodifiziert wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes, dadurch gekennzeichnet, dass die innere Oberfläche eines feinporösen Adsorbens mit einem oder mehreren Kohlenstoff haltigen Modifizierungsmitteln, welche bei einer thermischen Behandlung Kohlenstoff bilden nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 oberflächenmodifiziert wird und

dass das oberflächenmodifizierte, feinporöse Adsorbens anschließend thermisch behandelt wird, wobei der Kohlenstoff aus dem Kohlenstoff haltigen Modifizierungsmittel in dem oberflächenmodifizierten Adsorbens verbleibt, während gasförmige und/oder flüchtige Reaktionsprodukte aus dem Adsorbens ausgetrieben werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoff haltiges Modifizierungsmittel Benzol, Benzoesäure, Fettsäuren, Glycerin und/oder Polyethylenglykole verwendet werden.

14. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes

nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass als feinporöses Adsorbens Aktivkohle und/oder Aktivkoks modifiziert wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das feinporöse Adsorbens nach der thermischen Behandlung aktiviert wird.

- Leerseite -